

FORMAÇÃO DE HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS (HPAs) EM CAFÉ E SUA TRANSFERÊNCIA PARA A BEBIDA

CAMILA S. **SERRATE**¹, CAMILA R. A. **TELES**², KATIA M. V. A. B **CIPOLLI**², REGINA P. Z. **FURLANI**², SILVIA A. V. **TFOUNI**³

Nº 10213

Resumo

Os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) são formados a partir da queima incompleta de material orgânico e alguns são considerados potencialmente carcinogênicos. O café passa por uma etapa de torrefação que pode levar à formação e presença de HPAs. No presente estudo, duas espécies de café foram torradas de modo a se obter 3 graus de torra. Os pós de café torrados e moídos e suas respectivas bebidas foram analisados quanto à presença de 4 HPAs. As amostras de pó de café tiveram a somatória dos HPAs analisados variando de 0,051 a 0,803 µg/kg (arábica) e de 0,141 a 0,387 µg/kg (canephora). As amostras de bebida apresentaram valores mais baixos variando de 0,015 a 0,105 µg/L (arábica) e de 0,011 a 0,111 µg/L (canephora). Os níveis encontrados podem ser considerados baixos quando comparados com os limites máximos de benzo(a)pireno permitidos para alguns alimentos pela Comunidade Européia. Não houve correlação entre os níveis dos HPAs e o grau de torra ou a espécie de café.

Abstract

Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) are environmental contaminants formed during incomplete combustion of organic matter and many of them are considered carcinogenic. PAHs can be formed in coffee during roasting process. In the present study, two coffee species were roasted in order to obtain 3 roasting degrees. Roasted coffees as their respective coffee brews were analyzed for the presence of 4 PAHs. PAHs summed levels ranged from 0.051 to 0.803 µg/kg and 0.141 to 0.387 µg/kg in

¹ Bolsista CNPq: Graduação em Engenharia de Alimentos, UNIPINHAL, Espírito Santo do Pinhal-SP,

✉ camila.sserrate@gmail.com

² Colaborador: Centro de Ciência e Qualidade de Alimentos – CCQA / ITAL, Campinas-SP

³ Orientador: Pesquisador, Centro de Ciência e Qualidade de Alimentos – CCQA / ITAL, Campinas-SP

the arabica and canephora coffee samples, respectively. Lower levels were found in the coffee brews, ranging from 0.015 to 0.115 µg/L (arabica) and from 0.011 to 0.111 µg/L (canephora). Levels detected can be considered low when compared to maximum levels permitted for benzo(a)pyrene in some food by European Community. No correlation was found between the roasting degree and the PAH levels detected.

Introdução

Os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) constituem uma ampla classe de compostos formados a partir da queima incompleta de material orgânico e são considerados importantes contaminantes ambientais. Eles têm sido muito estudados nos últimos anos devido ao fato de muitos compostos desse grupo serem potencialmente carcinogênicos. A contaminação de alimentos por HPAs deve-se principalmente à poluição do ar e da água, à sua presença em solos terrestres e marinhos, e à sua formação durante o processamento de alimentos envolvendo defumação, torrefação e secagem direta com madeira (WHO, 1998).

O Brasil é o maior exportador mundial de café, sendo essa uma das mais importantes culturas agrícolas nacionais com a produção de duas espécies: arábica (*Coffea arabica*) e robusta (*Coffea canephora*). O consumo de café pela população brasileira está entre os mais altos do mundo. O café, ao ser processado, passa por uma etapa de torrefação que pode levar à formação e presença de HPAs no produto.

Sendo assim, o objetivo do presente estudo foi coletar amostras de café das espécies arábica e robusta, torrá-las em diferentes graus de torra e analisar os pós de café torrados e moídos e as bebidas preparadas a partir desses quanto à presença de quatro HPAs: benzo(a)antraceno (BaA), benzo(b)fluoranteno (BbF), benzo(k)fluoranteno (BkF) e benzo(a)pireno (BaP).

Material e Métodos

Amostras: Foram coletadas, em setembro de 2007, duas amostras de café junto a produtores da região de Campinas-SP: *Coffea arabica* Catuaí amarelo – IAC 62, e *Coffea canephora* Apoatã – IAC 2258. Os grãos de café foram torrados em três graus de torra (clara, média e escura) em um torrador Probat modelo Probatino a gás e moídos em moinho La Cimbali modelo Special, regulagem de moagem nº4. Foram realizadas diferentes torras para cada amostra, totalizando 18 amostras de café

torrado e moído, sendo que para cada uma delas foi preparada uma bebida por percolação utilizando-se a proporção de 50g de pó para 500mL de água.

Grau de torra: Determinado pelo analisador Agtron modelo E10-CP, as análises foram realizadas em triplicata. Os resultados numéricos foram correlacionados com os discos e o ponto de torra foi definido conforme segue, nº 75 a 95: clara, nº 55 a 65: média e nº 25 a 45: escura.

Extração e limpeza para análise dos HPAs:

Pó de café: Extração em Soxhlet com hexano, partição com dimetilformamida-água (9:1, v/v), extração com cicloexano e limpeza em coluna de sílica gel.

Bebida: Extração com cicloexano, partição com dimetilformamida-água (9:1, v/v), nova extração com cicloexano e limpeza em cartucho de extração em fase sólida (sílica).

Análise cromatográfica: A técnica empregada foi a cromatografia líquida de alta eficiência com detecção por fluorescência. Para a separação dos compostos foi utilizada uma coluna C18 e fase móvel composta por acetonitrila-água (75:25, v/v), fluxo de 1 mL/min e volume de injeção de 20 µL. A detecção foi feita em comprimentos de onda de 290 nm (excitação) e 430 nm (emissão). A quantificação foi feita por padronização externa.

Validação das metodologias analíticas para HPAs: A curva de calibração foi construída com injeções em duplicata de soluções padrão dos 4 HPAs em acetonitrila. Para os testes de recuperação amostras de pó e bebida foram fortificadas com soluções padrão de HPAs em 3 diferentes concentrações e as análises foram feitas em cinco replicatas. A repetibilidade do método foi avaliada pelo coeficiente de variação (CV) associado às medidas de cada HPA durante os testes de recuperação. Os limites de detecção (LOD) foram estabelecidos como três vezes o sinal do ruído da linha de base.

Resultados e Discussão

As metodologias utilizadas se mostraram adequadas para a análise de BAa, BbF, BkF e BaP nas matrizes em questão. A curva de calibração se mostrou linear na faixa de trabalho utilizada, sendo que os coeficientes de correlação linear (r) variaram de 0,995 a 1,000. Os valores médios de recuperação obtidos para a bebida ficaram entre 77 e 87%, com um CV máximo de 33%. Para o pó os valores médios de

recuperação obtidos ficaram entre 67 e 80%, com um CV máximo de 22%. Os LODs variaram de 0,006 a 0,01 µg/L para a bebida e de 0,02 a 0,04 µg/kg para o pó. Os valores obtidos estão dentro dos limites aceitos para análise de contaminantes em níveis de µg/kg (CEC, 2007).

As figuras 1 e 2 apresentam os níveis da somatória dos 4 HPAs nas amostras analisadas (pós de café e as respectivas bebidas preparadas a partir deles) assim como os seus graus de torra.

Com relação às amostras de pó de café, aquelas provenientes dos grãos arábica tiveram a somatória dos HPAs analisados variando de 0,051 a 0,803 µg/kg; os provenientes dos grãos canephora apresentaram, por sua vez, somatória variando de 0,141 a 0,387 µg/kg. O BbF e o BaA foram os HPAs mais representativos, encontrados em 94% e 89% das amostras, respectivamente. O BaP foi detectado em apenas 17% das amostras de pó de café analisadas.

As amostras de bebida tiveram a somatória dos HPAs analisados variando de 0,015 a 0,105 µg/L (arábica) e de 0,011 a 0,111 µg/L (canephora). O BbF e o BaA foram os mais representativos, encontrados em 89% e 83% das amostras, respectivamente. O BkF foi detectado em apenas 17% das amostras de bebida.

Através da análise estatística não foi possível correlacionar os níveis de HPAs encontrados nos cafés torrados e moídos com a sua espécie e seu grau de torra. Também não foi possível fazer essas correlações no caso das amostras de bebida.

A legislação brasileira não estabelece limites máximos de HPAs em café. Há apenas legislação referente à presença de BaP em aroma de fumaça, água e óleo de bagaço de oliva. Entretanto, a Comissão da Comunidade Européia estabeleceu níveis máximos para BaP em alguns alimentos que vão de 1,0 até 10,0 µg/kg (CEC, 2005). Utilizando esses limites para comparação verifica-se que os valores apresentados nas figuras 1 e 2 para a somatória dos 4 HPAs podem ser considerados baixos.

Os níveis de BbF, BkF e BaP encontrados no pó de café no presente estudo são similares àqueles reportados por Houessou *et al.* (2007), entretanto os autores verificaram uma correlação entre as duas diferentes torras que realizaram e os níveis de HPAs encontrados. Badolato *et al.* (2006) correlacionaram os níveis de BaP encontrados em amostras de pó de café arábica e canephora com o processo de torrefação utilizado, os níveis reportados variaram de não detectado a 12,52 µg/kg. Camargo e Toledo (2002), por sua vez, reportaram níveis de HPAs, em amostras de pó de café comercial, variando de 0,25 µg/kg (BkF) a 1,23 µg/kg (BaP).

Em amostras da bebida, Bishnoi *et al.* (2005) reportaram níveis de BaP de até 0,46 µg/L, valor maior do que os encontrados no presente estudo. Camargo e Toledo (2002) encontraram, também para BaP, um nível de 0,26 µg/kg. Kayali-Sayadi *et al.*

(1999), por sua vez, reportaram níveis de BaA e BaP de até 0,002 e 0,003 µg/L, respectivamente, esses valores são menores do que os LODs do presente estudo e consequentemente mais baixos que os valores aqui encontrados.

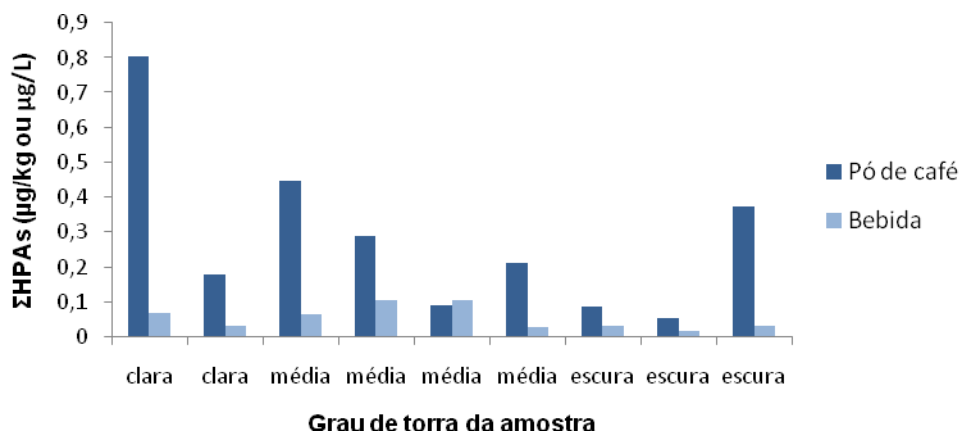


FIGURA 1. Níveis da somatória de HPAs nas amostras de pó de café arábica (*Coffea arabica* Catuaí amarelo – IAC 62), da bebida, e seus respectivos graus de torra.

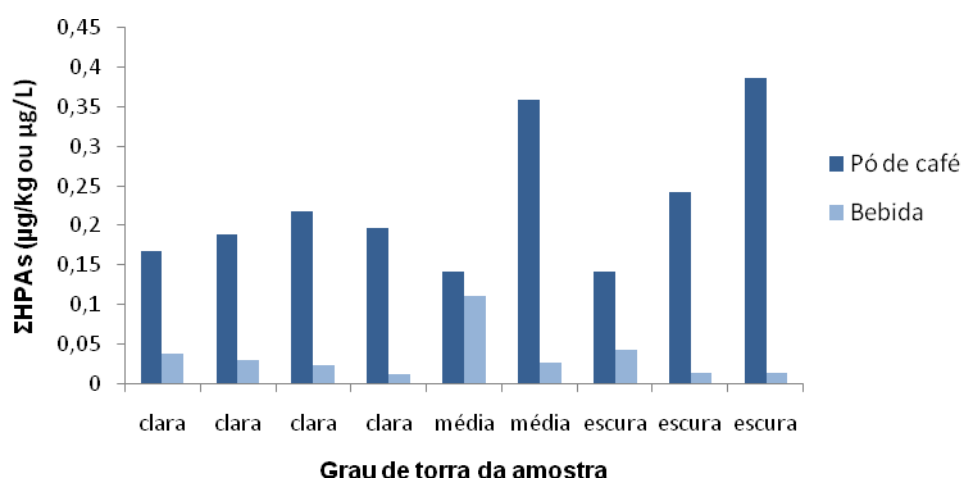


FIGURA 2. Níveis da somatória de HPAs nas amostras de pó de café canephora (*Coffea canephora* Apoatã – IAC 2258), da bebida, e seus respectivos graus de torra.

Conclusão

As metodologias utilizadas se mostraram adequadas e podem ser empregadas para analisar quatro HPAs (BaA, BbF, BkF e BaP) em pó de café torrado e moído e na sua bebida. Os níveis de HPAs encontrados nas amostras analisadas podem ser

considerados baixos quando comparados com os limites máximos de BaP permitidos para alguns alimentos pela Comunidade Européia. Como esperado, os níveis de HPAs encontrados nas bebidas são menores do que aqueles determinados no pó. Entretanto, não houve correlação entre os níveis dos HPAs e o grau de torra ou a espécie de café utilizada.

Agradecimentos

Ao CNPq pela bolsa de iniciação científica concedida (PIBIC/CNPq) assim como pelo apoio financeiro ao projeto de pesquisa (processo 477865/2008-9).

Referências Bibliográficas

- Badolato, E.S.G.; Martins, M.S.; Aued-Pimentel, S.; Alaburda, J.; Kumagai, E.E.; Baptista, G.G.; Rosenthal, A. Systematic Study of Benzo[a]Pyrene in Coffee Samples. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 17 (5): 989-993, 2006.
- Bishnoi, N.R.; Mehta, U.; Sain, U.; Pandit, G.G. Quantification of polycyclic aromatic hydrocarbons in tea and coffee samples of Mumbai City (India) by high performance liquid chromatography. *Environmental Monitoring and Assessment*, 107: 399-406, 2005.
- Camargo, M.C.R.; Toledo, M.C.F. Chá-mate e café como fontes de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAS) na dieta da população de Campinas. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, 22 (1): 49-53, 2002b.
- CEC – The Commission of the European Communities. Commission Regulation (EC) No 208/2005 of 4 February 2005. *Official Journal of European Union*, 8.2.2005.
- CEC – The Commission of the European Communities. Commission Regulation (EC) No 333/207 of 28 March 2007. *Official Journal of European Union*, de 29.3.2007.
- Houessou, J.K.; Maloug, S.; Leveque, A.S.; Delteil, C.; Heyd, B.; Camel, V. Effect of roasting conditions on the polycyclic aromatic hydrocarbon content in ground Arabica coffee and coffee brew. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, 55: 9719-9726, 2007.
- Kayali-Sayadi, M.N.; Rubio-Barroso, S.; Cuesta-Jimenez, M.P.; Polo-Díez, L.M. A new method for the determination of selected PAHs in coffee brew samples by HPLC with fluorimetric detection and solid-phase extraction. *Journal of Liquid Chromatography & Related Technologies*, 22 (4): 615-627, 1999.
- WHO - World Health Organization. Selected non-heterocyclic polycyclic aromatic hydrocarbons. *Environmental Health Criteria*, Geneva, n.202, 1998.